

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年4月8日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/029726 A1

(51) 国際特許分類: G03G 9/08, 9/09, 9/087, 9/097
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012135
(22) 国際出願日: 2003年9月24日 (24.09.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-279002 2002年9月25日 (25.09.2002) JP
特願2002-279003 2002年9月25日 (25.09.2002) JP
特願2002-279004 2002年9月25日 (25.09.2002) JP
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本
ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒
100-8323 東京都千代田区丸ノ内二丁目6番1号
Tokyo (JP).
(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 木所 広人 (KIDOKORO, Hiroto) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田
区丸ノ内二丁目6番1号
Tokyo (JP).

(74) 代理人: 関根 武, 外 (SEKINE, Takeshi et al.); 〒169-
0075 東京都新宿区高田馬場1-20-10-203 進歩国際特
許事務所 Tokyo (JP).
(81) 指定国(国内): CN, US.
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TONER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: トナー及びその製造方法

(57) Abstract: A toner comprising at least a pigment and a binder resin, wherein a filtrate obtained by dispersing 0.2 g of the toner in 100 ml of tetrahydrofuran and filtering the dispersion through a filter of 0.45 μ m pore size, when measured by a spectrophotometer, has the maximum absorption at 380 to 440 nm and exhibits an absorbance of 1 or higher at the maximum absorption, or has the maximum absorption at 640 to 680 nm and exhibits an absorbance of 0.2 or higher at the maximum absorption, or has the maximum absorption at 490 to 560 nm and exhibits an absorbance of 0.15 or higher at the maximum absorption. This toner excels in pigment dispersion and enables obtaining excellent images.

(57) 要約: 本発明のトナーは、少なくとも顔料及び接着樹脂を含有し、該トナー0.2 gを100 mlのテトラヒドロフランに分散させた分散液をポアサイズが0.45 μ mのフィルターで濾過して得られた濾液が、分光光度計で測定した際に、380～440 nmに最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が1以上であるか、640～680 nmに最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が0.2以上であるか、又は490～560 nmに最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が0.15以上である。本発明のトナーは、顔料の分散性に優れるとともに良好な画像を得ることができる。

WO 2004/029726 A1

明細書

トナー及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するためのトナーに関する。更に詳細には、顔料の分散性に優れたトナーに関する。

背景技術

10 電子写真法とは、感光体に形成された静電荷像を、着色粒子と外添剤とからなるトナーを含有する静電潜像現像剤で現像し、必要に応じて紙又は印刷物等の記録材に、帯電したトナーを転写した後、転写されたトナーを定着して複写物を得る方法である。フルカラー電子写真法によるカラー画像の形成は、マゼンタ、シアン及びイエローの3色のトナー、好ましくは上記3色のトナーに加え、ブラックの4色の
15 トナーを用いて全ての色の再現を行うものである。

フルカラー電子写真法によるフルカラー画像の形成方法としては、例えば原稿から反射した光をアナログ又はデジタル的に色分解した後、この情報が感光体の光導電層に導かれ、まず1色目の静電潜像が形成される。次いで、現像、転写工程を経た後、1色目のトナーが紙等の記録材上に転写され保持される。2色目以降について
20 ても、同様の操作が繰り返されることにより、同一の記録材上に複数色のトナーが重ね合わせられる。これを加熱、加圧、溶剤蒸気等の種々の方式で定着することによって、最終のフルカラー画像が得られる。

上述したように、フルカラー電子写真法によるフルカラー画像は、記録材上に最大4色のトナーが重ね合わせられることになる。このため、紙等の記録材上の単位面積当たりのトナーレベルは黒色単色の場合より多くなり、画面に好ましくない影響が出る場合がある。例えば、定着後に記録材にソリ（コックル）が生じたり、画像に凹凸感が出たり、色の透明性、鮮明性、色再現性が劣る場合がある。

上記問題を解決するためには、各色のトナー使用量を少量にすることが好ましい

が、トナー使用量を少なくすると色濃度の低下が問題となる。色濃度低下の問題を解決するためには、トナー重量に対する顔料の添加割合を大きくすることが考えられるが、顔料の添加割合を大きくすると、トナーの定着性や帶電性等の基本的なトナー特性に影響が出る場合があり、この方法にも限界がある。

5 顔料は、トナー中の添加量が同一であれば、その粒子径が小さくなるほど濃度が高くなる。これは、トナー中に存在する顔料粒子の数（すなわち、顔料の表面積）が多くなるので、顔料粒子に照射された光のうち、特定の波長の光が吸収されて色を発することが多くなるためと考えられる。ただし、顔料粒子の粒子径が小さくなりすぎると、光が透過して発色が抑制されることもある。また、粒子径の小さい顔
10 料粒子であっても凝集してしまうと、粒子径の大きいものと変わらず、従って顔料粒子はトナー中に均一に分散される必要がある。

一般に、トナー中の顔料の粒子径を小さくする方法としては、例えばサンドミル、3本ロールミル、ボールミル、エクストルーダー等の分散機を用いて粒子径を小さくする方法が挙げられる。通常は、顔料の一次粒子が弱く凝集して二次粒子になつ
15 ているが、上記方法は、二次粒子を一次粒子に戻す程度であり、上記方法によっては顔料粒子をより微細化することは困難である。高速のサンドミル等を用いることによって、顔料粒子を更に微細化することも可能ではあるが、この方法では非常に多大なエネルギーを必要とする。

顔料粒子を微細化する他の方法としては、顔料粒子、結着樹脂等を加熱しながら
20 2本ロールやバンバリーミキサー等を用いて強力に練り込む方法が知られている。しかしながら、顔料は一般に高温下においては結晶成長するため、この方法では機械的な破壊力と結晶成長とが平衡状態に達した時に終点となり、顔料粒子を微細化するには限界がある。

さらに、顔料粒子の粒子径を小さくする方法として、顔料と、水溶性無機塩、例
25 えば食塩等との混合物を少量の水溶性溶剤で湿潤し、次いでニーダー等を用いて強く練り込んだ後、無機塩及び溶剤を水洗除去し、乾燥して一次粒子の細かい顔料粒子を得る方法がある。しかし、この方法によつても、乾燥の際に顔料が強い二次凝集を起こして顔料粒子の粒子径が大きくなってしまう場合がある。

上述したように、顔料粒子の粒子径を小さくすることは困難なことであるが、粒子径の小さい顔料をトナー中に均一に分散させることは更に困難なことである。特に、重合性単量体中に顔料を分散させて重合する方法によってトナーを製造する方法では、重合性単量体の重合が進行する過程で、顔料が凝集する傾向があるからで
5 ある。

特開平 9-160299 号公報には、エポキシ基を有するロジン又はロジン変性化合物で
10 处理した顔料を主成分とする静電像現像トナーが開示されている。また、特開平
7-43944 号公報には、カルボキシル基を含有するスチレンーアクリル系共重合体樹脂
とグリシジル基を含有するアクリル樹脂とを含有する電子写真用トナーが、特開平
15 6-11890 号公報には、グリシジル基を有するスチレンのアクリル樹脂を含有する電子
写真用トナーが開示されている。上記公報に開示されたトナーにおいては顔料の分
散性は向上しているが、上記公報に開示されたトナーは、形状が球状ではなく、表
面に凹凸が形成されるため、転写性や解像度が悪化するという問題がある。さらに、
固体のトナー原料を金属等に衝突させて製造するため、得られたトナーが割れやす
15 いという問題もある。

特開平 11-72968 号公報には、エポキシ構造と、含硫黄構造または含リン構造とを
有する重合体からなる帶電制御剤の存在下で重合して得られた静電荷像現像用トナー
が開示されている。該公報に開示されたトナーは、耐オフセット、低温定着、保
存安定性等に優れるものであるが、画像濃度では更なる向上が望まれている。

20 特開平 10-48883 号公報には、重合性単量体中に顔料を分散させる際の分散剤と
してエポキシ系樹脂を使用する着色微粒子を含有する電子写真用トナーが開示されて
いる。該公報で用いられているエポキシ系樹脂はエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂の
前駆体まで含まれ、この前駆体は一般に多官能エポキシ化合物からなり、これにア
ミン化合物等の硬化促進剤を添加してエポキシ基間での開環重合によりエポキシ樹
25 脂を形成し、顔料分散剤として用いている。このエポキシ樹脂の硬化反応は速いた
め、未反応のエポキシ基の消費が速く、顔料の分散効果はほとんど期待できない。

従って、顔料の分散性に優れ、良好な画像を得ることができるトナーが待望され
ている。

本発明の目的は、顔料の分散性に優れるとともに良好な画像を得ることができるトナーを提供することにある。

発明の開示

5 本発明者らは、上記目的を達成すべく銳意検討した結果、テトラヒドロフランに分散させたトナー分散液を濾過した濾液が、分光光度計で測定した際に、特定の範囲に最大吸収を有し、特定の範囲の吸光度を有するトナーが上記目的を達成し得るという知見を得た。

本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、少なくとも顔料及び結着樹脂
10 を含有するトナーであって、該トナー 0.2 g を 100 ml のテトラヒドロフランに分散させた分散液をポアサイズが 0.45 μ m のフィルターで濾過して得られた濾液が、分光光度計で測定した際に、380 ~ 440 nm に最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が 1 以上であるか、640 ~ 680 nm に最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が 0.2 以上であるか、又は 490 ~ 560 nm に最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が 0.15 以上であるトナーを提供するものである。

上記ろ液は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィーで測定した際に、波長 410 nm 又は 540 nm の UV 検出器で検出されるピークにおいて、分子量が 2000 を超える領域の面積を A とし、同じく分子量が 500 ~ 2000 の領域の面積
20 を B とした場合、A / (A + B) が 0.1 以上であることが好ましい。

上記ろ液は、10 ミリモル / g 以下の塩基性度を有することが好ましい。

本発明のトナーには、更に帶電制御樹脂を含有することが好ましい。

上記帶電制御樹脂の重量平均分子量は 2,000 ~ 50,000 であることが好ましい。

25 本発明のトナーには、更に離型剤を含有することが好ましい。

上記離型剤は多官能エステル化合物であることが好ましい。

本発明のトナーに含有される顔料としては、分子構造中に下記構造を有するものが挙げられる。



また、本発明のトナーに含有される顔料としては、フタロシアニン系顔料が挙げられる。

本発明のトナーは、体積平均粒径 (D_v) が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、体積平均粒径 5 と個数平均粒径 (D_p) との比 (D_v/D_p) が $1 \sim 1.3$ であり、かつ粒子の長径 (r_l) と短径 (r_s) との比 (r_l/r_s) が $1 \sim 1.2$ であることが好ましい。

本発明のトナーは、テトラヒドロフラン不溶分量が $0 \sim 80$ 重量% であることが好ましい。

10 本発明のトナーは、水抽出液の pH が $4 \sim 7$ であることが好ましい。

本発明のトナーは、温度 170°C で溶融して膜厚 $20 \mu\text{m}$ にしたトナーの面積 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 中に観察される $0.2 \mu\text{m}$ 以上の着色顔料粒子数が 50 個以下であることが好ましい。

また、本発明は、重合性単量体及び顔料を含有する重合性単量体組成物を水系分散媒体中で重合させる工程を有するトナーの製造方法であって、上記重合性単量体組成物中に、ラジカル重合性を有する、エポキシ化合物又は酸ハロゲン化物を含有させることを特徴とする、トナーの製造方法を提供するものである。

本発明のトナーの製造方法における、重合性単量体組成物中のエポキシ化合物又は酸ハロゲン化物の含有量は、重合性単量体 100 重量部中、0.1 ~ 5 重量部で 20 あることが好ましい。

本発明のトナーの製造方法における、重合性単量体組成物は、更に帶電制御樹脂を含有することが好ましい。

上記帶電制御樹脂の重量平均分子量は $2,000 \sim 50,000$ であることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のトナーについて説明する。

本発明のトナーは、少なくとも顔料及び結着樹脂を含有する。

結着樹脂としては、従来よりトナーの結着樹脂として用いられている樹脂類を用いることができる。例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の重合体；スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体等のスチレン共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、ポリオレフィン、(メタ)アクリレート樹脂、ノルボルネン系樹脂、スチレン系樹脂の各水添物などが挙げられる。

結着樹脂を得るための重合性単量体として、モノビニル系単量体、架橋性単量体及びマクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、トナー粒子中の結着樹脂成分となる。

モノビニル系単量体としては、例えばスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸の誘導体；等が挙げられる。

モノビニル系単量体は、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。上記モノビニル系単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と(メタ)アクリル酸の誘導体との併用が好適に用いられる。

モノビニル系単量体と共に、架橋性単量体を用いると、ホットオフセット改善に有効である。ここで架橋性単量体とは、重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2個以上有する単量体である。このような単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジェチレングリコールジメタクリレート等のジェチレン性不飽和カルボン酸エステル、ジビニルエーテル等の分子内にビニル基を2個

有する化合物；ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアクリレート等の分子内にビニル基を3個以上有する化合物等が挙げられる。

これらの架橋性単量体は、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

使用量は、モノビニル単量体100重量部に対して、好ましくは10重量部以下で

5 あり、更に好ましくは0.1～2重量部である。

本発明においては、マクロモノマーを単量体として用いることができる。また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温定着性とのバランスが良くなるので、マクロモノマーを併用することが好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するものであり、数平均分子量が、
10 好ましくは1,000～30,000のオリゴマー又はポリマーである。数平均分子量が1,000未満のものを用いると、トナーの表面部分が柔らかくなり、保存性が低下する場合がある。一方、数平均分子量が30,000を超えるものを用いると、マクロモノマーの溶融性が悪くなり、定着性及び保存性が低下する場合がある。ここで、ビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基等
15 が挙げられる。共重合のし易さの観点からメタクリロイル基が好ましい。

マクロモノマーとしては、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものを用いることが好ましい。

本発明において用いられるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体を有するマクロモノマー等が挙げられる。上記の中でも、親水性のもの、特にメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み合わせて重合することにより得られる重合体が好ましく用いられる。

マクロモノマーを併用する場合、その使用量は、モノビニル単量体100重量部
25 に対し、好ましくは0.01～10重量部であり、更に好ましくは0.03～5重量部であり、最も好ましくは0.05～1重量部である。マクロモノマーの使用量が0.01重量部未満であるとトナーの保存性が悪くなる場合があり、一方、マクロモノマーの使用量が10重量部を超えると、定着性が低下する場合がある。

上記接着樹脂には、顔料の分散性を向上させ、また再凝集を防ぐため、ラジカル重合性を有するエポキシ化合物又はラジカル重合性を有する酸ハロゲン化物を配合することが好ましい。

ラジカル重合性を有するエポキシ化合物としては、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、スチリルグリシジルエーテル、エポキシ樹脂等が挙げられる。

ラジカル重合性を有する酸ハロゲン化物としては、例えば、アクリルクロリド、メタクリルクロリド、ステレンカルボニルクロリド、ステレンスルフォニルクロリド、2-メタクリロイロキシエチルサクシニルクロリド、2-メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタリルクロリド等のクロリド化合物やアクリルプロミド、メタクリルプロミド、ステレンカルボニルプロミド、ステレンスルフォニルプロミド、2-メタクリロイロキシエチルサクシニルプロミド、2-メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタリルプロミド等のプロミド化合物等が挙げられる。

ラジカル重合性を有するエポキシ化合物又は酸ハロゲン化物を配合する場合、その配合量は、接着樹脂成分を形成するために用いられる重合性单量体中、好ましくは0.1～5重量%であり、更に好ましくは0.2～3重量%である。エポキシ化合物又は酸ハロゲン化物の含有量が0.1重量%未満であると、顔料の分散効果が不十分になり、5重量%を超えるとホットオフセットが発生するなど、画質が低下する場合がある。

ラジカル重合性を有する、エポキシ化合物及び酸ハロゲン化物は、1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

本発明のトナーに含有される顔料としては、例えば、イエロー顔料、シアン顔料及びマゼンタ顔料が挙げられる。

イエロー顔料としては、分子構造中に下記構造を有するものが好ましい。

25 $-\text{N}=\text{N}-\text{CH}(\text{COCH}_3)-\text{CONH}-$

具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、16、17、5、65、73、83、94、95、97、120、151、154、167、169、172、180、181等が挙げられる。

シアン顔料としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が挙げられる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。上記の中でも、特に銅フタロシアニン化合物が好ましい。

5 マゼンタ顔料としては、例えば、アゾ系顔料、ナフトール系、キノクリドン系など縮合多環系顔料等の化合物が挙げられる。これらの中でも、顔料6gを水100gに分散させた水分散液のpHが7未満であるものが好ましい。このようなとしては、具体的にはC. I. ピグメントレッド3、48、57、57.1、58、60、63、64、68、81、83、114、122、123、144、146、1410 9、150、151、163、170、171、175、176、177、178、179、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

上記顔料の使用量は、重合性単量体100重量部に対して好ましくは1~10重量部である。

15 本発明のトナーには、帯電制御剤が含有されていることが好ましい。帯電制御剤としては、従来からトナーに用いられている帯電制御剤を何ら制限なく用いることができる。

帯電制御剤の中でも、帯電制御樹脂を用いることが好ましい。このような帯電制御樹脂は、接着樹脂との相溶性が高く、無色であり、高速におけるカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができるので、本発明において好ましく用いられる。例えば、上記顔料を帯電制御樹脂に混練して使用することが好ましい。

20 帯電制御樹脂には、負帯電制御樹脂と正帯電制御樹脂とがあり、本発明のトナーを負帯電性トナーとするか、正帯電性トナーとするかによって、使い分けることが25 好ましい。以下、負帯電制御樹脂及び正帯電制御樹脂について説明する。

負帯電制御樹脂としては、重合体の側鎖に、カルボキシル基又はその塩、フェノール類基又はその塩、チオフェノール基又はその塩、スルホン酸基又はその塩から選択される置換基を有する樹脂等が挙げられる。

重合体の側鎖に含有される、上記置換基の塩としては、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ナトリウム、カルシウム、クロム、鉄、マンガン、コバルト等の金属との塩、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン等の有機塩基との塩が挙げられる。

5 上記の中でも、重合体の側鎖にスルホン酸基又はその塩を有する樹脂が好ましく用いられる。具体的には、スルホン酸基又はその塩を含有するモノビニル単量体と、該モノビニル単量体と共に重合可能な他のモノビニル単量体を共重合することによって得られる樹脂が挙げられる。共重合可能な他のモノビニル単量体としては、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和

10 ニトリル単量体等が挙げられる。

スルホン酸基又はその塩を含有するモノビニル単量体としては、例えばスチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸カリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、メタクリルスルホン酸アンモニウム等が挙げられる。

15 エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル等が挙げられる。

芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等が挙げられる。

20 エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば(メタ)アクリロニトリル、フマロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -シアノエチルアクリロニトリル等が挙げられる。

スルホン酸基又はその塩を含有するモノビニル単量体の配合量は、負帯電制御樹脂中、好ましくは0.5~1.5重量%であり、更に好ましくは1~1.0重量%である。スルホン酸基又はその塩を含有するモノビニル単量体の配合量が0.5重量%未満であると、顔料の分散性が不十分となり、画像濃度、透過性が低下する場合があり、1.5重量%を超えると、高温高湿下における帯電量の低下が大きくなり、カブリが発生する場合がある。

負帯電制御樹脂としては、重量平均分子量が2,000～50,000のものが好ましく、4,000～40,000のものが更に好ましく、6,000～35,000のものが最も好ましい。負帯電制御樹脂の重量平均分子量が2,000未満であると、トナーを製造する際の混練時の粘度が低くなり過ぎ、顔料の分散が不十分になる場合がある。

負帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40～80℃であり、更に好ましくは45～75℃であり、最も好ましくは45～70℃である。ガラス転移温度が40℃未満であるとトナーの保存性が悪くなり、80℃を超えると定着性が低下する場合がある。

10 正帯電制御樹脂としては、例えば、 NH_2 、 $-\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{NHC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 等のアミノ基を含有する樹脂、及びそれらがアンモニウム塩化された官能基を含有する樹脂が挙げられる。このような樹脂は、例えばアミノ基を含有するモノビニル単量体と、それと共に重合可能なモノビニル単量体を共重合することによって得られる。また、上記のようにして得られた共重合体をアンモニウム塩化することによって得られる。更にまた、アンモニウム塩基を含有するモノビニル単量体と、それと共に重合可能なモノビニル単量体と共に重合することによって得られるが、これらの方法に限定されない。アミノ基を含有するモノビニル単量体と共に重合可能なモノビニル単量体や、アンモニウム塩基を含有するモノビニル単量体と共に重合可能なモノビニル単量体としては、負帯電性制御樹脂を得るために

15 用いられるものが挙げられる。

アミノ基を含有するモノビニル単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系単量体；(メタ)アクリル酸3-(ジメチルアミノ)プロピル等の(メタ)アクリル酸系誘導体；ア25 リルアミン；2-アミノスチレン、4-アミノスチレン等のスチレン系誘導体等が挙げられる。

共重合体をアンモニウム塩化するために用いられるアンモニウム化剤としては、通常に用いられるものが用いられ、例えばヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化メチ

ル、臭化エチル等のハロゲン化アルキル；パラトルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、パラトルエンスルホン酸プロピル等のパラトルエンスルホン酸アルキルエステル等が挙げられる。

アミノ基及びアンモニウム塩基等の官能基を有するモノビニル単量体の配合量は、

5 正帯電制御樹脂中、好ましくは0.5～1.5重量%であり、更に好ましくは1～1.0重量%である。官能基を有するモノビニル単量体の含有量が0.5重量%未満であると、顔料の分散性が不十分となり、画像濃度、透過性が低下する場合があり、1.5重量%を超えると、高温高湿下における帶電量の低下が大きくなり、カブリが発生する場合がある。

10 正帯電制御樹脂としては、重量平均分子量が2,000～30,000のものが好ましく、4,000～25,000のものが更に好ましく、6,000～2,000のものが最も好ましい。正帯電制御樹脂の重量平均分子量が2,000未満であると、トナーを製造する際の混練時の粘度が低くなり過ぎ、顔料の分散が不十分になる場合がある。

15 正帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40～100°Cであり、更に好ましくは45～80°Cであり、最も好ましくは45～70°Cである。ガラス転移温度が40°C未満であるとトナーの保存性が悪くなり、100°Cを超えると定着性が低下する場合がある。

本発明のトナーにおいては、上記負帯電制御樹脂と上記正帯電制御樹脂を併用してもよく、その使用割合は、静電荷像現像用トナーを負帯電性トナーとするか、正帯電性トナーとするかによって異なる。負帯電性トナーを得る場合には、負帯電制御樹脂中の負帯電性をもたらす官能基（例えば、スルホン酸基）のモル当量数が、正帯電制御樹脂中の正帯電性をもたらす官能基（例えば、第4級アンモニウム塩基）のモル当量数より多くなるように調整する。正帯電性トナーを得る場合には、上記と逆である。

上述した帯電制御剤の使用量は、結着樹脂を得るために使用される重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.01～30重量部であり、更に好ましくは0.3～25重量部である。

本発明のトナーには、低温定着性を改善し、フィルミングを防止する等の観点から離型剤を含有することが好ましい。

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ等の植物5 系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその変性ワックス；モンantan、セレシン等の鉱物系ワックスフィッシャートロプシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステート等の多官能エステル化合物等が挙げられる。

10 上記の中でも、合成ワックス（特にフィッシャートロプシュワックス）、多官能エステル化合物が好ましく用いられる。また、中でも示差走査熱量計により測定されるD S C 曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30～150℃、好ましくは50～120℃、特に好ましくは60～100℃の範囲にある多官能エステル化合物が、トナーとしての定着一剥離性バランスの面で特に好ましい。とりわけ分子量が15 1000以上であり、ステレン100重量部に対し25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下であるジペンタエリスリトールエステルは、定着温度低下に著効を示す。なお、吸熱ピーク温度は、ASTM D 3418-82によって測定された値である。上記離型剤の含有量は、結着樹脂を形成するための重合性单量体100重量部に対して、0.1～20重量部であることが好ましく、1～15重量部であることが更に好ましい。

20 上記離型剤は、1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

本発明のトナーは、コアシェル構造（カプセル構造ともいう）の粒子としてもよい。コアシェル構造粒子では、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で内包化することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止と25 のバランスを取ることができるので好ましい。コア層を形成するコア用单量体としては、結着樹脂を形成する重合性单量体と同様のものを挙げることができる。

コアシェル型トナーの場合、コア層を構成する重合体のガラス転移温度は、好ましくは0～80℃であり、更に好ましくは40～60℃である。ガラス転移温度が

80°Cを超えると定着温度が高くなる場合があり、一方、0°C未満であると、保存性が低下することがある。

また、シェル層を構成する重合体のガラス転移温度は、コア層を構成する重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要がある。シェル層を構成する5重合体のガラス転移温度は、トナーの保存性を向上させるために、好ましくは50～130°Cであり、更に好ましくは60～120°Cであり、最も好ましくは80～110°Cである。ガラス転移点が50°C未満であると保存性が低下することがあり、一方、130°Cを超えると定着性が低下する場合がある。シェル層を形成するシェル用単量体としては、ステレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート等を用10いることが好ましい。

コア層を構成する重合体のガラス転移温度とシェル層を構成する重合体のガラス転移温度の差は、10°C以上であることが好ましく、20°C以上であることが更に好ましく、30°C以上であることが最も好ましい。この差より小さくと保存性と定着性のバランスが低下する場合がある。

15 コアシェル型トナーのコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、好ましくはコア層/シェル層の重量比率は80/20～99.9/0.1である。

シェル層の割合が上記割合より小さいと保存性が悪くなり、逆に、上記割合より大きいと低温で定着し難くなることがある。

本発明のトナー0.2gを100mlのテトラヒドロフランに分散させたトナー20分散液をポアサイズが0.45μmのフィルターで濾過して得られた濾液は、分光光度計で測定した際に、380～400nmに最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が1以上であるか、

640～680nmに最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が0.2以上であるか、又は

25 490～560nmに最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が0.15以上である。最大吸収における吸光度が上記範囲より小さいとトナー中の顔料の分散が不十分となり、定着後の印字濃度が低下する。

本発明のトナー0.2gを100mlのテトラヒドロフランに分散させたトナー

分散液をポアサイズが0.45μmのフィルターで濾過して得られた濾液を分光光度計で測定した際の最大吸収は、用いる顔料によって異なる。具体的には、顔料としてイエロー顔料を用いた場合、上記濾液は、分光光度計で測定した際に、380～400nmに最大吸収を有し、好ましくは390～420nmに最大吸収を有する。また、その最大吸収における吸光度は1以上であり、好ましくは1.5以上であり、更に好ましくは2以上である。

顔料としてシアン顔料を用いた場合、上記濾液は、分光光度計で測定した際に、640～680nmに最大吸収を有し、好ましくは650～670nmに最大吸収を有する。また、その最大吸収における吸光度は0.2以上であり、好ましくは0.3以上であり、更に好ましくは0.6以上である。

顔料としてマゼンタ顔料を用いた場合、上記濾液は、分光光度計で測定した際に、490～560nmに最大吸収を有し、好ましくは500～540nmに最大吸収を有する。また、その最大吸収における吸光度は0.15以上であり、好ましくは0.3以上であり、更に好ましくは0.6以上である。

15 本発明のトナー0.2gを100mlのテトラヒドロフランに分散させたトナー分散液をポアサイズが0.45μmのフィルターで濾過して得られた濾液は、顔料としてイエロー顔料を用いた場合、分光光度計で測定した際に、テトラヒドロフランに対して15以上の色差ΔEを有することが好ましく、30以上の色差ΔEを有することが更に好ましい。また、シアン顔料を用いた場合、上記濾液は、分光光度計で測定した際に、テトラヒドロフランに対して10以上の色差ΔEを有することが好ましく、30以上の色差ΔEを有することが更に好ましい。また、マゼンタ顔料を用いた場合、上記濾液は、分光光度計で測定した際に、テトラヒドロフランに対して5以上の色差ΔEを有することが好ましく、10以上の色差ΔEを有することが更に好ましい。色差ΔEが上記範囲未満であるとトナー中の顔料の分散が不十分となり、定着後の印字濃度が低下する場合がある。

また、上記濾液をゲルパーキエイションクロマトグラフィーで測定した際に、波長410nm（顔料としてイエロー顔料を用いる場合）又は540nm（顔料としてマゼンタ顔料を用いる場合）のUV検出器で検出されるピークにおいて、分子量

が2000を超える領域の面積をAとし、同じく分子量が500～2000の領域の面積をBとした場合、A／(A+B)は0.1以上であることが好ましく、0.3以上であることが更に好ましい。A／(A+B)が0.1未満であると定着後の印字濃度が低下する場合がある。

5 上記濾液は、顔料としてマゼンタ顔料を用いた場合、10ミリモル／g以下の塩基性度を有することが好ましく、0.1～7ミリモル／gの塩基性度を有することが好ましい。本発明のトナーにおいて好ましく用いられるマゼンタ着色顔料は凝集力が強く、また本発明のトナーを製造する際には、ラジカル重合性を有する、エポキシ化合物又は酸ハロゲン化物を含有させ、例えば帶電制御樹脂としてスルホン酸基を有する酸性系の樹脂を用いる場合、ポリマーに塩基を添加してマゼンタ着色顔料の塩とすることが好ましい。従って、本発明のトナーには塩基が含まれていることが好ましく、濾液の塩基性度は上記範囲内であることが好ましい。なお、用いられる塩基については後述する。

10 15 本発明のトナーは、その体積平均粒径(D_v)が好ましくは3～10μmであり、更に好ましくは4～8μmである。D_vが3μm未満であるとトナーの帶電量が小さくなり、カブリが発生する場合があり、10μmを超えると解像度が低下しやすくなる場合がある。

本発明のトナーは、その体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_p)の比(D_v／D_p)は通常1～1.3であり、好ましくは1～1.2である。D_v／D_pが20 1.3を超えると転写性が低下したり、カブリが発生したりする場合がある。

また、トナーの長径(r₁)を短径(r_s)で割った値(r₁／r_s)は、好ましくは1～1.2であり、更に好ましくは1～1.1である。この値が1.2より大きくなると、感光体上のトナー像を紙等の記録材に転写する転写性が低下したり、画像形成装置のトナー収納部に該トナーを納めたときにトナー同士の摩擦が大きくなり、外添剤が剥離したりして、耐久性が低下する場合がある。

本発明のトナーは、その水抽出液のpHが好ましくは約4～7であり、更に好ましくは5～7である。水抽出液のpHが約4未満であるとトナーの環境安定性が悪くなる場合があり、一方、pHが約7を超えると環境安定性が悪くなる場合があ

る。なお、トナーの水抽出液のpHの測定は、トナー6gを、pHが約7のイオン交換水100gに分散させ、加熱し、10分間煮沸した後、液のpHを測定することにより求められる。

本発明のトナーは、120°Cにおける溶融粘度が、好ましくは10,000Pa·s以下であり、更に好ましくは100~10,000Pa·sであり、最も好ましくは1,000~8,000Pa·sである。120°Cにおける溶融粘度が上記範囲内であれば、高速での印刷によっても高画質が実現する。なお、粘度測定は、フローテスターを用いて実施することができる。

また、フローテスターによる軟化温度は、好ましくは50~80°Cであり、更に好ましくは60~70°Cであり、流動開始温度は、好ましくは90~150°Cであり、更に好ましくは100~130°Cである。軟化温度が50°C未満であると保存性が低下する場合があり、一方、80°Cを超えると定着性が低下する場合があり、流動開始温度が90°C未満であるとホットオフセット耐性が低下する場合があり、一方、130°Cを超えると定着性が低下することがある。

本発明のトナーは、示差走査熱量計によるガラス転移温度が、好ましくは0~80°Cであり、更に好ましくは40~70°Cである。ガラス転移温度が0°C未満であると保存性が低下する場合があり、一方、80°Cを超えると定着性が低下する場合がある。

本発明のトナーは、テトラヒドロフラン(THF)不溶分量(「ゲル量」ともいう)が、好ましくは0~80重量%であり、更に好ましくは0~60重量%であり、最も好ましくは0~40重量%である。THF不溶分量が50%を超えると、グロスの低下や透明性の悪化が発生する場合がある。THF不溶分量は後述の方法によって測定することができる。

本発明のトナーは、誘電体損測定器による体積固有抵抗値(10g(Ω·cm))が、好ましくは10~13であり、更に好ましくは10.5~12.5である。体積固有抵抗値が10未満であると、カブリが発生する場合があり、一方、13を超えると、トナー飛散、カブリ、フィルミングまたはクリーニング不良が発生する場合がある。

本発明のトナーは、高温高湿環境（H／H環境）、低温低湿環境（L／L環境）における帶電量変化が少ないこと、いわゆる環境安定性が高いことが好ましい。その際、各環境間における帶電量の変化が5 μ C／g以下であることが好ましい。環境安定性が低いと、カブリが発生する場合がある。

5 本発明のトナーは、温度170℃で溶融して膜厚20 μ mにしたトナーの面積100 μ m \times 100 μ m中に観察される長径0.2 μ m以上の着色顔料粒子数が、好ましくは50個以下であり、更に好ましくは30個以下であり、最も好ましくは20個以下である。長径0.2 μ m以上の着色顔料粒子数が多いとカラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性に悪くなり、カブリが多くなり、印字濃度が低くなる場合がある。なお、分光特性は、市販のプリンターで色別にベタの印字を行い、その色調を分光色差計で測定することができる。

本発明のトナーにおいては、トナー中に含まれる残留金属（イオン）量を制限することが望ましい。特に、マグネシウムやカルシウム等の金属（イオン）が現像剤中に残留していると、高温条件下では吸湿を起こし現像剤の流動性を低下させ、画質に悪影響を及ぼす場合がある。マグネシウムやカルシウム（以下、単に残留金属という）の現像剤中の含有量の少ないものは、高温高湿条件下においても、1分間に30枚以上を印刷することのできる高速機で高い印字濃度、カブリのない良好な画質を与えることができる。トナー中の残留金属含有量は、好ましくは170ppm以下であり、更に好ましくは150ppm以下であり、最も好ましくは120ppm以下である。トナー中の残留金属含有量を低減させる方法としては、例えばトナー製造工程の脱水段階で、連続式ベルトフィルターやサイホンピーラー型セントリフュージ等の洗净脱水機等を用いて脱水、洗净を繰り返し行い、乾燥する方法が挙げられる。

25 次に、本発明のトナーの製造方法について説明する。本発明のトナーは、結着樹脂の原料である重合性单量体に、顔料、帶電制御樹脂及びその他の添加剤等を混合し、その混合物を水中にて液滴化し、懸濁重合、乳化重合、析出重合、ソープフリー重合等の方法で重合して、必要に応じて粒子同士を会合させることによって調製

することができる。顔料を均一に分散することができ、帶電性、転写性を向上させることができる点から、懸濁重合法が好ましく用いられる。ここでは、懸濁重合によりトナーを製造する方法について説明する。

このトナーの製造方法は、重合性単量体及び顔料を含有する重合性単量体組成物 5 を水系分散媒体中で重合する工程を有し、上記重合性単量体組成物中にラジカル重合性を有するエポキシ化合物又は酸ハロゲン化物を含有させることを特徴とする。

このように重合過程においてラジカル重合性のエポキシ化合物又は酸ハロゲン化物を含有させることによって顔料の分散性に優れたトナーを製造することができる。

顔料として、マゼンタ顔料を用いる場合、マゼンタ顔料は凝集力が強いため、塩 10 基を添加して分散性を向上させることができが好ましい。用いられる塩基としては、例えばNa、K、Li、Mgのアルコラート又は水酸化物、NaBH₄等の水素化物等が挙げられる。上記塩基の使用量は、重合性単量体100重量部に対し、好ましくは0.05～10重量部であり、更に好ましくは0.2～2重量部である。

本発明のトナーの製造方法において用いられる顔料は帶電制御樹脂に混合して帶 15 電制御樹脂組成物を形成してから添加されてもよい。

帶電制御樹脂組成物の製造には、必要に応じて有機溶剤が用いられる。有機溶剤を用いる場合には、帶電制御樹脂を有機溶剤に溶解又は膨潤させて混合させることができる。これに対し、有機溶剤を用いない場合は、樹脂が柔らかくなる程度の温度まで加温して混合する必要がある。有機溶剤を用いる時には、有機溶剤の沸点と 20 の関係もあるが、加温することにより有機溶剤が蒸発する場合があるので、室温又は冷却して行うことが好ましい。なお、トナー中に有機溶剤が残存していると臭気の問題が発生する場合があるので、有機溶剤は、帶電制御樹脂組成物を製造した際又はトナーを製造した後のいずれかにおいて除去されることが好ましい。

帶電制御樹脂組成物を製造するための混合は、ロール、ニーダー、一軸押出機、 25 二軸押出機、バンパリー、ブス・コニーダー等を用いて行うことができる。有機溶剤を用いる場合は、臭気、毒性の問題を除去することを配慮して、有機溶剤が漏れ出ない密閉系の混合機を用いることが好ましい。また、混合機には、トルクメータ一が設置されていることが、トルクのレベルで分散性を管理することができるので

好ましい。

上述したようにトナーには、単層のトナーとコアシェル型のトナーがあるが、ここでは、コアシェル型トナーを製造する方法について説明する。

分散安定化剤を含有する水系分散媒体中で、重合性単量体（コア用重合性単量体）、
5 顔料を分散させた帶電制御樹脂組成物、必要に応じて、その他の添加剤を含有する重合性単量体組成物（コア用重合性単量体組成物）を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより、コア粒子を製造する。次に、更にシェルを形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することによってコアシェル型トナーを得ることができる。

10 シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で製造したコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して段階的に重合する方法等が挙げられる。シェル用重合性単量体は、反応系中に一括して添加するか、またはプランジャポンプ等のポンプを用いて連続的又は継続的に添加す
15 ることができる。

重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；
4, 4' - アゾビス (4-シアノバレリック酸)、2, 2' - アゾビス (2-メチル
-N- (2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド、2, 2' - アゾビス (2-ア
ミジノプロパン) ジヒドロクロライド、2, 2' - アゾビス (2, 4-ジメチルバ
20 レロニトリル)、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ- t -
ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチ
ルヘキサノエート、t - ヘキシルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブ
チルパーオキシビラート、ジ - イソプロピルパーオキシジカルボネート、ジ - t
- ブチルパーオキシイソフタレート、t - ブチルパーオキシイソブチレート等の過
25 酸化物類等が挙げられる。また、上記重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を用いてもよい。

上記重合開始剤の中でも、コア用重合性単量体の重合には油溶性の重合開始剤を用いることが好ましく、シェル用重合性単量体の重合には水溶性の重合開始剤を用

いることが好ましい。

コア用重合性単量体の重合に用いられる重合開始剤の使用量は、重合性単量体 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 2.0 重量部であり、更に好ましくは 0.3 ~ 1.5 重量部であり、最も好ましくは 0.5 ~ 1.0 重量部である。重合開始剤は、5 重合性単量体組成物中にあらかじめ添加しておいてもよいが、場合によっては、造粒工程終了後の懸濁液に添加してもよい。シェル用重合性単量体の重合に用いられる重合開始剤の使用量は、重合性単量体 100 重量部に対して、水系媒体基準で通常 0.1 ~ 5.0 重量部であり、好ましくは 1 ~ 3.0 重量部である。この量が 0.1 重量部未満であると重合反応が進行せず生産性が低下する場合があり、一方、5.0 10 重量部を超えると得られる重合体の分子量が小さくなり、保存性が悪くなる場合がある。

また、重合に際しては、反応系に分散安定化剤を添加してもよい。該分散安定化剤としては、例えば、硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩等の金属化合物の塩や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。上記分散安定化剤は 1 種又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

上記分散安定化剤の中でも、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する 20 分散安定化剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、分散安定化剤の洗浄後の残存量が少なく、かつ画像を鮮明に再現することができるので好ましい。難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液の pH を 7 以上にすることによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アル 25 カリ金属塩との反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドが好ましく用いられる。

難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いる場合、個数粒径分布 D₅₀ (個数粒径分布の 50 % 累積値) が 0.5 μm 以下で、D₉₀ (個数粒径分布の 90 % 累積

値) が $1 \mu m$ 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が悪化し、トナーの保存性が低下する場合がある。

上記分散安定化剤の使用量は、重合性単量体 100 重量部に対して、好ましくは 0. 1 ~ 20 重量部である。分散安定化剤の使用量が 0. 1 重量部未満であると十分な重合安定性を得ることが困難になり、重合凝集物が生成しやすくなる場合があり、一方、20 重量部を超えて使用すると、重合後のトナー粒径が細かくなりすぎ、実用的でなくなる場合がある。

また、重合に際しては、反応系に分子量調整剤を添加することが好ましい。該分子量調整剤としては、例えば *t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類等が挙げられる。上記分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。上記分子量調整剤の使用量は、重合性単量体 100 重量部に対して、好ましくは 0. 01 ~ 10 重量部であり、更に好ましくは 0. 1 ~ 5 重量部である。

懸濁重合の際の温度は、好ましくは 40 °C 以上であり、更に好ましくは 50 ~ 90 °C である。また、反応時間は好ましくは 1 ~ 20 時間であり、更に好ましくは 2 ~ 10 時間である。重合終了後に、常法に従い、分散安定化剤を除去するために、酸又はアルカリによる洗浄を行い、次いでトナー粒子を濾過し、必要に応じて洗浄及び脱水を数回繰り返した後、乾燥することが好ましい。

本発明のトナーは、そのままで電子写真の現像に用いることもできるが、通常は、トナーの帶電性、流動性、保存安定性等を調整するために、トナー粒子表面に、該トナー粒子よりも小さい粒径の微粒子（以下、外添剤という。）を付着又は埋設させてから用いることが好ましい。

外添剤としては、無機粒子や有機樹脂粒子等が挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等が挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、ステアリ

ン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、シェルがメタクリル酸エステル共重合体でコアがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子等が挙げられる。磁性一成分系現像剤の場合には、鉄、コバルト、ニッケル、又はそれらを主体とする合金、又はフェライト等の酸化物等を含有させてもよい。これらのうち、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適に用いられる。また、これらの微粒子は、その表面を疎水化処理して用いることができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子 100 重量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 6 重量部である。外添剤は 2 種以上を組み合わせて用いても良い。外添剤を組み合わせて用いる場合には、平均粒子径の異なる無機粒子同士または無機粒子と有機樹脂粒子を組み合わせる方法が好適である。外添剤を前記トナー粒子に付着させるには、通常、外添剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌して行う。また、前述した水中での重合によってトナーを調整する場合には外添剤を水分散しトナー粒子の水分散体と混合攪拌した後に粉霧乾燥するなどの湿式方式を用いることもできる。

15

実施例

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、かかる実施例に限定されないことはいうまでもない。なお、以下の実施例において、部および%は、特に断りのない限り重量部又は重量%を表す。

20 本実施例では、以下の方法でトナーの評価を行った。

1. トナー特性

(1) トナーの粒径

トナー粒子の体積平均粒径 (D_v) 及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径 (D_p) との比 (D_v / D_p) は粒径測定機 (ベックマン・コールター社製、機種名「マルチサイザー」) により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径 : 100 μ m、媒体 : イソトン II、測定粒子個数 : 100000 個の条件で行った。

(2) トナー形状

トナー粒子の形状は走査型電子顕微鏡でトナー粒子の写真を撮影し、その写真をネクサス 9000 型の画像処理装置で読み込み、トナーの長径を短径で割った値 (r_1 / r_s) を求めた。なお、トナーの測定個数は 100 個で行った。

(3) 顔料分散性

5 スライドグラスに適量のトナーをのせ、その上からカバーガラスを掛け、それをホットプレートにて 170 °C まで加熱してトナーを溶融させ、次に、カバーガラスで力を加え、トナーを押し潰した。膜厚計（アンリツ社製、商品名：K-402B）で測定したトナーの厚みが 20 μm の部分を、光学顕微鏡にて観察し、100 μm² に存在する、長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子の個数を数え、下記評価基準に従つ
10 て評価を行った。

○：長径 0.2 μm 以上の顔料が 100 μm² 中、20 個以下である。

△：長径 0.2 μm 以上の顔料が 100 μm² 中、20 個を超える 50 個以下である。

×：長径 0.2 μm 以上の顔料が 100 μm² 中、50 個を超える。

(4) 吸光度及び色差

15 トナー 0.2 g を 100 mL の THF に分散し、このトナーフィルタ液を、ポアサイズが 0.45 ミクロンフィルター（GL クロマトディスク 非水系 ポアサイズ：0.45 μm クラボウ社製）にかけ、不溶分及び粒径の大きい顔料を除去した。不溶分及び粒径の大きい顔料を除去した分散液を、1 cm 厚の透過測定用セルに移し、分光色差計（日本電色社製、機種名「SE-2000」）により吸光度及び L*
20 a* b* 表色系における色度座標を測定した。分散液の THF 溶媒に対する色差 Δ E は、測定値から、以下の式により求めた。

$$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$$

(5) GPC 面積比

25 ゲルパーミエイションクロマトグラフィーを以下の条件で行い、波長 410 nm 又は 540 nm の UV 検出器で検出されるピークにおいて、分子量が 2000 を超える領域の面積 (A)、分子量が 500 ~ 2000 の領域の面積 (B) を求め、A / (A + B) を求めた（以下、GPC 面積比という）。

測定条件は以下の通りである。

測定機器

本体 : HLC-8120GPC (東ソー社製)

UV、可視検出器 : UV-8020 (東ソー社製)

コントローラー : SC-8020 (東ソー社製)

5 溶媒 : THF 1 ml/min

カラム : LF-804 Shodex 2本 (昭和電工社製)

ポリスチレン換算、RI検出、UV可視光検出

(6) 保存性

トナーを密閉できる容器に入れて、密閉した後、温度を55°Cにした恒温水槽の
10 中に沈め、8時間経過した後に、42メッシュの篩いの上にできるだけ構造を破壊
しないように移し、粉体測定機 (ホソカワミクロン社製、機種名「Power Testor」) で振動の強度を4.5に設定して、30秒間振動した後、篩い上に残
ったトナーの重量を測定し、これを凝集したトナーの重量とした。この凝集したト
ナーの重量と試料の重量とから、トナーの保存性 (重量%) を算出した。なお、ト
15 ナーの保存性 (重量%) は、数値が小さい方が優れたものである。

(7) 抽出液pH

トナー6gを、pHが約7のイオン交換水100gに分散させ、加熱して10分
間煮沸した後、液のpHを測定した。

(8) 濾液の塩基性度

20 (4) で用いた分散液を、0.01N過塩素酸メチルイソブチルケトン溶液で滴
定した。中和に要した過塩素酸メチルイソブチルケトン溶液の量から、濾液の塩基
性度を求めた。

2. 画質評価

25 (1) 印字濃度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター (沖データ社製、商品名「マイクロラ
イン3010c」) に印字用紙をセットし、現像装置にトナーを入れ、温度23°C及
び湿度50%の (N/N) 環境下で一昼夜放置後、5%印字濃度で印字を行い、1

0枚目印字時にベタ印字を行い、カラー反射型濃度計（X-ライト社製、商品名：404A）を用いて、印字濃度を測定した。なお、トナー量は0.35 mg/cm²とした。

（2）環境耐久安定性

5 市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（沖データ社製、商品名「マイクロライン3010C」）に印字用紙をセットし、現像装置にトナーを入れた。温度10℃、湿度20%の（L/L）環境、温度23℃、湿度50%の（N/N）環境、温度35℃、湿度80%の（H/H）環境の各環境下で一昼夜放置した後、5%濃度で初期から連続印字を行い、500枚毎にベタ印字を行い、カラー反射型濃度計（X-10 ライト社製、機種名「404A」）を用いて測定した印字濃度が1.3以上であり、かつベタ印字後に白紙印字を行い、印字を途中で停止させ、現像後の感光体上にあるトナーを粘着テープ（住友スリーエム社製、スコッチメンディングテープ810-3-18）で剥ぎ取り、それを新しい印字用紙に貼り付け、次に、その粘着テープを貼り付けた印字用紙の色調（B）を、分光色差計（日本電色社製、機種名「SE2000」）で測定し、同様にして、粘着テープだけを貼り付けた印字用紙の色調（A）を測定し、それぞれの色調をL*a*b*空間の座標として表し、色差ΔE*として算出したカブリ値が1以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べた。なお、試験は10,000枚で終了した。なお、上記画質を維持できる連続印字枚数が多いほど、環境耐久安定性が優れていると評価される。

20 （3）光沢度

（1）の印字濃度を測定したベタ印字画像をグロスマーター（日本電色工業社製、商品名「VGS-SENSOR」）を用いて、画像への入射角度を75°とする条件で測定した。

（4）コックル

25 A4サイズの紙に、トナーを0.6 mg/cm²定着させ、紙の端がどのくらい反るかを観察した。反りが小さい方がトナー特性が優れたものである。

製造例 1

負帯電制御樹脂組成物の製造

スチレン 8 2 %、アクリル酸ブチル 1 1 %及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 7 %を重合してなる負帯電制御樹脂（重量平均分子量：200 5 00、ガラス転移温度：65°C）100部を、メチルエチルケトン 24部及びメタノール 6部に分散させ、冷却しながらロールにて混練した。帯電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、イエロー顔料（C. I. ピグメントイエロー 180；クラリアント社製）100部を徐々に添加して、1時間混練を行い、負帯電制御樹脂組成物を製造した。この時、ロール間隔は、初期 1 mm であり、その後、徐々に間隔 10 を広げ、最後は 3 mm まで広げ、有機溶剤（メチルエチルケトン／メタノール = 4 / 1 混合溶剤）を、負帯電制御樹脂組成物の混練状態を見ながら何度かに分けて追加した。

負帯電制御樹脂組成物の一部を取り出した後、トルエンを加えて溶解し、負帯電制御樹脂組成物のトルエン 5 % 溶液を得た。ガラス板上に間隔が 30 μm のドクターブレードで混合溶液を塗布し、乾燥させ、シートを作製した。このシートを光学顕微鏡にて観察したところ、長径が 0. 2 μm 以上の顔料粒子は存在しなかった。

製造例 2

負帯電制御樹脂組成物の製造

20 イエロー顔料をシアン顔料（C. I. ピグメントブルー 15 : 4；クラリアント社製）に代えた以外は、製造例 1 と同様に操作を行い、負帯電制御樹脂組成物を得た。

負帯電制御樹脂組成物の一部を取り出した後、トルエンを加えて溶解し、負帯電制御樹脂組成物のトルエン 5 % 溶液を得た。ガラス板上に間隔が 30 μm のドクターブレードで混合溶液を塗布し、乾燥させ、シートを作製した。このシートを光学顕微鏡にて観察したところ、長径が 0. 2 μm 以上の顔料粒子は存在しなかった。

製造例 3

負帯電制御樹脂組成物の製造

ステレン 8.2%、アクリル酸ブチル 1.1% 及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 7% を重合してなる負帯電制御樹脂（重量平均分子量：20000、ガラス転移温度：65°C）100部を、メチルエチルケトン 24部及びメタノール 6部に分散させ、冷却しながらロールにて混練した。帯電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、（C. I. ピグメントレッド 122；クラリアント社製）100部を徐々に添加して、更にカリウムエトキシドのエタノール溶液（濃度 50重量%）1部を添加し、1時間混練を行い、負帯電制御樹脂組成物を製造した。この時、ロール間隔は、初期 1mm であり、その後、徐々に間隔を広げ、最後は 3mm まで広げ、有機溶剤（メチルエチルケトン/メタノール = 4/1 混合溶剤）を、負帯電制御樹脂組成物の混練状態を見ながら何度かに分けて追加した。また、負耐電制御樹脂組成物 0.5g を採取し、水 20ml を加えて十分に振盪した後に測定する pH が 7 以上になるまでカリウムエトキシドのエタノール溶液（濃度 50重量%）を少しづつ追加した。

15 負帯電制御樹脂組成物の一部を取り出した後、トルエンを加えて溶解し、負帯電制御樹脂組成物のトルエン 5% 溶液を得た。ガラス板上に間隔が 30 μm のドクターブレードで混合溶液を塗布し、乾燥させ、シートを作製した。このシートを光学顕微鏡にて観察したところ、長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子は存在しなかった。

なお、用いた 6g を pH が 7 のイオン交換水 100ml に分散した水分散液の pH 20 は 6.7 であった。

実施例 1

イオン交換水 250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。生成した前記コロイドの粒径分布を液滴の個数平均粒径 D50（個数粒径分布の 50% 累積値）と D90（個数粒径分布の 90% 累積値）は、粒径分布測定装置（島津製作所社製、機種名「SA

LD 2000 A) により測定した。この粒径分布測定器による測定においては、屈折率 = 1.55 - 0.20 i、超音波照射時間 = 5 分間、液滴測定時の分散媒として 10% 食塩水使用の条件で行った。

ステレン 90 部、アクリル酸ブチル 9.5 部、グリシジルメタクリレート 0.5 部、ジビニルベンゼン 0.3 部、及びポリメタクリル酸メチルマクロマー (東亜合成化学工業社製、商品名「AA-6」) 0.25 部からなるコア用重合性単量体組成物と、製造例 1 で得られた負帯電制御樹脂組成物とのマスターバッチ 10 部を溶解分散させた溶液に、t-ドデシルメルカプタン 3 部及びジペンタエリスリトールヘキサミリステート 10 部を入れ、攪拌、混合して均一分散し、コア用重合性単量体組成物を得た。

一方、メタクリル酸メチル 2 部及び水 100 部を混合し、超音波乳化機により微分散化処理を行い、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、粒径分布測定装置 (島津製作所社製、機種名「SALD 2000 A」) で測定したところ、D90 が 1.6 μm であった。

上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (日本油脂 (株) 製、商品名「パ-ブチルO」) 6 部を添加し、次いで 15,000 rpm で回転するエバラマイルダー (荏原製作所 (株) 製、商品名「MDN 303 V」) を用いて剪断攪拌を行い、更に小さな重合性単量体組成物の液滴を形成した。この形成したコア用重合性単量体組成物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90°C の温度で重合反応を開始し、重合転化率がほぼ 100% に達した時に、反応器内の反応物をサンプリングし、コアの粒径を測定した。コアの粒径は 7.3 μm であった。前記シェル用重合性単量体の水分散液、及び蒸留水 65 部に溶解した水溶性の重合開始剤 (和光純薬工業 (株) 製、商品名「VA-086」) (2,2'-アゾビス (2-メチル-N(2-ヒドロキシエチル)-2-プロピオニアミド) 0.2 部) を反応器に入れた。重合反応を 4 時間継続した後、反応を停止し、pH 9.5 のトナー粒子の水分散液を得た。

上述のようにして得られたトナー粒子の水分散液を攪拌しながら硫酸を加え、系のpHを5以下に調整して酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固体分を濾過分離した後、

5 乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。

乾燥したトナー粒子を取り出し、測定した体積平均粒径(D_v)は7.3μmであり、体積平均粒径(D_v)／個数平均粒径(D_p)は1.21であった。また、r₁／r_sは1.1であった。また、100μm²に存在する、長径が0.2μm以上の顔料粒子を数えたところ、100μm²中の長径が0.2μm以上の顔料粒子は

10 5個であった。

上述のようにして得られたトナー100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ(日本エアロジル社製:RX-200)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、負帯電性トナーを調製した。得られたトナーの特性及び画像等の評価を上述のようにして行った。その結果を表1に示す。

15

実施例2

コア用重合性单量体組成物として、スチレン90部、アクリル酸ブチル8部及びグリシジルメタクリレート2部からなる重合性单量体組成物を用いた以外は実施例1と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

20 得られたトナー粒子の体積平均粒径(D_v)は7.1μmであり、体積平均粒径(D_v)／個数平均粒径(D_p)は1.19であった。また、r₁／r_sは1.1であった。また、100μm²に存在する、長径が0.2μm以上の顔料粒子を数えたところ、100μm²中の長径が0.2μm以上の顔料粒子は5個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例1と同様に操作を行い、トナーを得た。

25 得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

実施例 3

コア用重合性単量体組成物として、スチレン90部、アクリル酸ブチル6部及びグリシジルメタクリレート4部からなる単量体組成物を用いた以外は実施例1と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

5 得られたトナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は $7.4 \mu m$ であり、体積平均粒径 (D_v) / 個数平均粒径 (D_p) は 1.16 であった。また、 r_1 / r_s は 1.1 であった。また、 $100 \mu m^2$ に存在する、長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu m^2$ 中の長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子は 7 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例1と同様に操作を行い、トナーを得た。

10 得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

実施例 4

コア用重合性単量体組成物として、スチレン90部、アクリル酸ブチル9.5部及びグリシジルアリルエーテル0.5部からなる単量体組成物を用いた以外は実施例1と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は $7.2 \mu m$ であり、体積平均粒径 (D_v) / 個数平均粒径 (D_p) は 1.13 であった。また、 r_1 / r_s は 1.1 であり、テトラヒドロフラン不溶分解量は 0 % であった。また、 $100 \mu m^2$ に存在する、長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu m^2$ 中の長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子は 6 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例1と同様に操作を行い、トナーを得た。

得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

比較例 1

スチレン90部及びアクリル酸ブチル10部からなるコア用重合性単量体組成物と、スチレン82%、アクリル酸ブチル11%及び2-アクリルアミド-2-メチ

ルプロパンスルホン酸 7 %を重合してなる負帯電制御樹脂（重量平均分子量：20000、ガラス転移温度：65°C）5部と、イエロー顔料（C. I. ピグメントイエロー180；クラリアント社製）5部とを溶解分散させた溶液に、t-ドデシルメルカプタン3部及びジペンタエリスリトール=ヘキサミリステート10部を入れ、
5 搅拌、混合して均一分散し、コア用重合性単量体組成物を得た。

一方、メタクリル酸メチル2部及び水100部を混合し、超音波乳化機により微分散化処理を行い、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、粒径分布測定装置（島津製作所社製、機種名「SALD2000A」）で測定したところ、D90が1.8 μmであった。

10 実施例1で用いた水酸化マグネシウムコロイド分散液（コロイド量：4.0部）に、コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで搅拌を行った。液滴が安定した後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂（株）製、商品名「パープチルO」）6部を添加し、次いで15,000 rpmで回転するエバラマイルダー（荏原製作所（株）製、商品名「MDN303V」）を用いて剪断
15 搅拌を行い、単量体組成物の液滴を造粒した。この造粒したコア用重合性単量体組成物の水分散液を、搅拌翼を装着した反応器に入れ、90°Cの温度で重合反応を開始し、重合転化率がほぼ100%に達した時に、反応器内の反応物をサンプリングし、コアの粒径を測定した。コアの粒径は7.2 μmであった。前記シェル用重合性単量体の水分散液、及び蒸留水65部に溶解した水溶性の重合開始剤（和光純薬
20 工業（株）製、商品名「VA-086」）(2,2'-アゾビス(2-メチル-N(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド) 0.2部を反応器に入れた。重合反応を4時間継続した後、反応を停止し、pH 9.5のトナー粒子の水分散液を得た。

上述のようにして得られたトナー粒子の水分散液を搅拌しながら硫酸を加え、系のpHを5以下に調整して酸洗浄（25°C、10分間）を行い、濾過により水を分
25 離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45°Cで2昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径（Dv）は7.2 μmであり、体積平均粒径

(D_v) / 個数平均粒径 (D_p) は 1. 29 であった。また、 r_1 / r_s は 1. 1 であった。また、 $100 \mu m^2$ に存在する、長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu m^2$ 中の長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子は 23 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例 1 と同様に操作を行い、トナーを得た。

5 得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例 1 と同様にして行った。その結果を表 2 に示す。

比較例 2

コア用重合性単量体組成物として、スチレン 90 部及びアクリル酸ブチル 10 部 10 からなる単量体組成物を用いた以外は実施例 1 と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は $7.3 \mu m$ であり、体積平均粒径 (D_v) / 個数平均粒径 (D_p) は 1. 25 であった。また、 r_1 / r_s は 1. 2 であった。また、 $100 \mu m^2$ に存在する、長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu m^2$ 中の長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子は 23 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例 1 と同様に操作を行い、トナーを得た。

得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例 1 と同様にして行った。その結果を表 2 に示す。

20 比較例 3

コア用重合性単量体組成物として、スチレン 90 部、アクリル酸ブチル 8 部及びエポキシ樹脂 2 部からなる重合性単量体組成物を用いた以外は比較例 1 と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は $7.2 \mu m$ であり、体積平均粒径 (D_v) / 個数平均粒径 (D_p) は 1. 29 であった。また、 r_1 / r_s は 1. 2 であった。また、 $100 \mu m^2$ に存在する、長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu m^2$ 中の長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子は 38 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例 1 と同様に操作を行い、トナーを得た。

得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
トナー特性				
体積平均粒径 (μm)	7.3	7.1	7.4	7.2
粒径分布	1.21	1.19	1.16	1.13
平均球形度	1.1	1.1	1.1	1.1
最大吸収波長 (nm)	410	410	410	410
吸光度	1.3	1.6	2.1	1.5
色差	37	46	78	50
GPC面積比	0.63	0.75	0.84	0.35
顔料分散性	○(5個)	○(5個)	○(7個)	○(6個)
保存性	0.2	0.2	0.3	0.3
画質評価				
印字濃度	1.41	1.51	1.56	1.47
環境耐久保存性				
L/L環境	10,000以上	10,000以上	10,000以上	10,000以上
N/N環境	10,000以上	10,000以上	10,000以上	10,000以上
H/H環境	10,000以上	10,000以上	9,000	10,000以上
光沢度	60	63	64	60
コックル	1.3	1.3	1.5	1.0

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
トナー特性			
体積平均粒径 (μm)	7. 2	7. 3	7. 2
粒径分布	1. 29	1. 25	1. 29
平均球形度	1. 1	1. 2	1. 2
最大吸収波長 (nm)	410	410	410
吸光度	0. 1	0. 1	0. 1
色差	0. 3	3	5
GPC面積比	0. 05	0. 05	0. 15
顔料分散性	× (51個)	△ (23個)	△ (38個)
保存性	0. 4	0. 4	4. 8
画質評価			
印字濃度	0. 86	1. 04	1. 12
環境耐久保存性			
L/L環境	10,000 以上	10,000 以上	4,500
N/N環境	10,000 以上	10,000 以上	4,000
H/H環境	10,000 以上	10,000 以上	3,000
光沢度	56	40	13
コックル	1. 3	1. 3	1. 2

表 1 及び表 2 から明らかなように、実施例 1～4 のトナーは、比較例 1～3 のトナーに比べ、顔料の分散性に優れるものである。また、実施例 1～4 のトナーは、比較例 1～3 のトナーに比べ、トナーの評価、その他の画質評価においても優れて 5 いる。

比較例 4

比較例 2 で得られたトナーを用いて、印字濃度及びコックルの評価を、単位面積当たりに用いるトナー量を 2 倍にして行った。印字濃度は 1. 59 であり、コック 10 ルの評価においては、紙の端の反りは 2. 5 cm であった。

実施例 5

イオン交換水 250 部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.8 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）6.9 部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。生成した前記コロイドの粒径分布を液滴の個数平均粒径 D_{50} （個数粒径分布の 50 % 累積値）と D_{90} （個数粒径分布の 90 % 累積値）は、粒径分布測定装置（島津製作所社製、機種名「SALD 2000A」）により測定した。この粒径分布測定器による測定においては、屈折率 = 1.55 - 0.20i、超音波照射時間 = 5 分間、液滴測定時の分散媒として 10 % 食塩水使用の条件で行った。

スチレン 90 部、アクリル酸ブチル 9.875 部及びグリシジルメタクリレート 0.25 部からなるコア用重合性单量体組成物と、製造例 2 で得られた負帯電制御樹脂組成物のマスターbatch 10 部を溶解分散させた溶液に、t-ドデシルメルカプタン 3 部及びジペンタエリスリトールヘキサミリステート 10 部を入れ、攪拌、混合して均一分散し、コア用单量体組成物を得た。

一方、メタクリル酸メチル 2 部及び水 100 部を混合し、超音波乳化機により微分散化処理を行い、シェル用重合性单量体の水分散液を得た。シェル用重合性单量体の液滴の粒径は、粒径分布測定装置（島津製作所社製、機種名「SALD 2000A」）で測定したところ、 D_{90} が $1.7 \mu\text{m}$ であった。

上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液（コロイド量：4.0 部）に、コア用重合性单量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサンオート（日本油脂（株）製、商品名「ペーブチルO」）6 部を添加し、次いで $15,000 \text{ r.p.m}$ で回転するエバラマイルダー（荏原製作所（株）製、商品名「MDN 303V」）を用いて剪断攪拌を行い、单量体組成物の液滴を造粒した。この造粒したコア用单量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90 °C の温度で重合反応を開始し、重合転化率がほぼ 100 % に達した時に、反応器内の反応物をサンプリングし、コアの粒径を測定した。コアの粒径は $7.3 \mu\text{m}$ であった。前記シェル用重合

性単量体の水分散液、及び蒸留水 6.5 部に溶解した水溶性開始剤(和光純薬工業(株)製、商品名「VA-086」)(2,2'-アゾビス(2-メチル-N(2-ヒドロキシエチル)-ブロピオニアミド)0.2 部を反応器に入れた。重合反応を4時間継続した後、反応を停止し、pH 9.5 のトナー粒子の水分散液を得た。

5 上述のようにして得られたトナー粒子の水分散液を攪拌しながら硫酸を加え、系の pH を 5 以下に調整して酸洗浄(25°C、10 分間)を行い、filtration により水を分離した後、新たにイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固形分をfiltration 分離した後、乾燥機にて 45°C で 2 昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。

10 乾燥したトナー粒子を取り出し、測定した体積平均粒径(D_V)は 7.5 μm であり、体積平均粒径(D_V)／個数平均粒径(D_p)は 1.24 であった。また、r₁／r_s は 1.1 であり、テトラヒドロフラン不溶分量は 0% であった。また、100 μm² に存在する、長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子を数えたところ、100 μm² 中の長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子は 7 個であった。

15 上述のようにして得られたトナー 100 部に、疎水化処理したコロイダルシリカ(日本エアロジル社製: RX-200)0.6 部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、負帯電性トナーを調製した。得られたトナーの特性及び画像等の評価を上述のようにして行った。その結果を表 3 に示す。

20 実施例 6

コア用重合性単量体組成物として、スチレン 90 部、アクリル酸ブチル 9.5 部及びグリシジルメタクリレート 0.5 部からなる単量体組成物を用いた以外は実施例 5 と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径(D_V)は 7.8 μm であり、体積平均粒径(D_V)／個数平均粒径(D_p) は 1.28 であった。また、r₁／r_s は 1.1 であり、テトラヒドロフラン不溶分量は 0% であった。また、100 μm² に存在する、長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子を数えたところ、100 μm² 中の長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子は 5 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例 5 と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例 1 と同様にして行った。その結果を表 3 に示す。

5 実施例 7

コア用重合性単量体組成物として、スチレン 90 部、アクリル酸ブチル 9.5 部及びメタクリルクロリド 0.5 部からなる単量体組成物を用いた以外は実施例 5 と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は 7.7 μm であり、体積平均粒径 (D_v) / 個数平均粒径 (D_p) は 1.32 であった。また、r₁ / r_s は 1.2 であり、テトラヒドロフラン不溶分量は 0 % であった。また、100 μm^2 に存在する、長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子を数えたところ、100 μm^2 中の長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子は 8 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例 5 と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例 5 と同様にして行った。その結果を表 3 に示す。

実施例 8

コア用重合性単量体組成物として、スチレン 90 部、アクリル酸ブチル 8 部及びグリシジルメタクリレート 2 部からなる単量体組成物を用いた以外は実施例 5 と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は 7.8 μm であり、体積平均粒径 (D_v) / 個数平均粒径 (D_p) は 1.39 であった。また、r₁ / r_s は 1.2 であり、テトラヒドロフラン不溶分量は 0 % であった。また、100 μm^2 に存在する、長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子を数えたところ、100 μm^2 中の長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子は 3 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例 5 と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例 5 と同様にして行った。その結果

を表3に示す。

比較例5

5 スチレン90部及びアクリル酸ブチル10部からなるコア用重合性単量体組成物
と、スチレン82%、アクリル酸ブチル11%及び2-アクリルアミド-2-メチ
ルプロパンスルホン酸7%を重合してなる負帯電制御樹脂（重量平均分子量：20
000、ガラス転移温度：65°C）5部と、シアン顔料（C.I. ピグメントブル
ー15:4；クラリアント社製）5部とを溶解分散させた溶液に、t-ドデシルメ
ルカブタン3部及びジペンタエリスリトールヘキサミリステート10部を入れ、攪
10 押、混合して均一分散し、コア用単量体組成物を得た。

一方、メタクリル酸メチル2部及び水100部を混合し、超音波乳化機により微
分散化処理を行い、シェル用重合性単量体の分散液を得た。シェル用重合性単量
体の液滴の粒径は、粒径分布測定装置（島津製作所社製、機種名「SALD200
0A」）で測定したところ、D90が1.9 μmであった。

15 実施例5で用いた水酸化マグネシウムコロイド分散液（コロイド量：4.0部）
に、コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴
が安定した後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂（株）
製、商品名「パーブチルO」）6部を添加し、次いで15,000 rpmで回転する
エバラマイルダー（荏原製作所（株）製、商品名「MDN303V」）を用いて剪断
20 攪拌を行い、単量体組成物の液滴を造粒した。この造粒したコア用単量体混合物の
分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90°Cの温度で重合反応を開始し、
重合転化率がほぼ100%に達した時に、反応器内の反応物をサンプリングし、コ
アの粒径を測定した。コアの粒径は7.4 μmであった。前記シェル用重合性単量
体の分散液、及び蒸留水65部に溶解した水溶性開始剤（和光純薬工業（株）製、
25 商品名「VA-086」）(2,2'-アゾビス(2-メチル-N(2-ヒドロキシ
エチル)-プロピオニアミド)0.2部を反応器に入れた。重合反応を4時間継続
した後、反応を停止し、pH 9.5のトナー粒子の分散液を得た。

上述のようにして得られたトナー粒子の分散液を攪拌しながら硫酸を加え、系

のpHを5以下に調整して酸洗浄(25°C、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固体分を濾過分離した後、乾燥機にて45°Cで2昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。

5 得られたトナー粒子の体積平均粒径(D_v)は7.5 μmであり、体積平均粒径(D_v)／個数平均粒径(D_p)は1.19であった。また、r₁／r_sは1.2であり、テトラヒドロフラン不溶分量は0%であった。また、100 μm²に存在する、長径が0.2 μm以上の顔料粒子を数えたところ、100 μm²中の長径が0.2 μm以上の顔料粒子は51個であった。

10 また、得られたトナー粒子について実施例5と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例5と同様にして行った。その結果を表4に示す。

比較例6

15 コア用重合性单量体組成物として、スチレン90部、アクリル酸ブチル8部及びエポキシ樹脂2部からなる单量体組成物を用い、帶電制御樹脂に代え、サリチル酸アルミニウム0.5部を用いた以外は実施例5と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径(D_v)は7.6 μmであり、体積平均粒径(D_v)／個数平均粒径(D_p)は1.30であった。また、r₁／r_sは1.2であり、テトラヒドロフラン不溶分量は0%であった。また、100 μm²に存在する、長径が0.2 μm以上の顔料粒子を数えたところ、100 μm²中の長径が0.2 μm以上の顔料粒子は31個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例5と同様に操作を行い、トナーを得た。

20 25 得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例5と同様にして行った。その結果を表4に示す。

表 3

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
トナー特性				
体積平均粒径 (μm)	7. 5	7. 8	7. 7	7. 8
粒径分布	1. 24	1. 28	1. 32	1. 39
平均球形度	1. 1	1. 1	1. 2	1. 2
最大吸収波長 (nm)	660	660	660	660
吸光度	0. 62	0. 86	0. 94	1. 47
色差	30	43	42	68
抽出液 pH	5. 8	6. 2	5. 9	6. 0
顔料分散性	○(7個)	○(5個)	○(8個)	○(3個)
保存性	0. 1	0. 3	0. 2	0. 2
画質評価				
印字濃度	1. 35	1. 44	1. 50	1. 65
環境耐久保存性				
L/L環境	10,000 以上	10,000 以上	10,000 以上	10,000 以上
N/N環境	10,000 以上	10,000 以上	10,000 以上	10,000 以上
H/H環境	10,000 以上	10,000 以上	10,000 以上	10,000 以上
光沢度	58	60	61	63
コックル	1. 5	1. 4	1. 4	1. 3

表 4

	比較例 5	比較例 6
トナー特性		
体積平均粒径 (μm)	7. 5	7. 6
粒径分布	1. 19	1. 30
平均球形度	1. 2	1. 1
最大吸収波長 (nm)	660	660
吸光度	0. 03	0. 10
色差	0. 2	4. 0
抽出液 pH	6. 5	6. 8
顔料分散性	× (51個)	△ (31個)
保存性	0. 2	4
画質評価		
印字濃度	0. 85	0. 91
環境耐久保存性		
L/L環境	9,500	7,000
N/N環境	10,000 以上	5,500
H/H環境	9,000	4,000
光沢度	55	48
コックル	1. 6	1. 3

表 3 及び表 4 から明らかなように、実施例 5～8 のトナーは、比較例 5～6 のトナーに比べ、顔料の分散性に優れるものである。また、実施例 5～8 のトナーは、
5 比較例 5～6 のトナーに比べ、トナーの評価、その他の画質評価においても優れて
いる。

比較例 7

比較例 6 で得られたトナーを用いて、印字濃度及びコックルの評価を、単位面積
10 当たりに用いるトナー量を 2 倍にして行った。印字濃度は 1. 51 であり、コック
ルの評価においては、紙の端の反りが 2. 8 cm であった。

実施例 9

イオン交換水 250 部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.8 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）6.5 部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。生成した前記コロイドの粒径分布を液滴の個数平均粒径 D_{50} （個数粒径分布の 50 % 累積値）と D_{90} （個数粒径分布の 90 % 累積値）は、粒径分布測定装置（島津製作所社製、機種名「SALD 2000A」）により測定した。この粒径分布測定器による測定においては、屈折率 = 1.55 - 0.20i、超音波照射時間 = 5 分間、液滴測定時の分散媒として 10 % 食塩水使用の条件で行った。

スチレン 90 部、アクリル酸ブチル 9.875 部及びグリシジルメタクリレート 0.125 部からなるコア用重合性单量体組成物と、製造例 3 で得られた負帯電制御樹脂組成物とのマスターバッチ 10 部を溶解分散させた溶液に、t-ドデシルメルカプタン 3 部及びジペンタエリスリトールヘキサミリステート 10 部を入れ、攪拌、混合して均一分散し、コア用重合性单量体組成物を得た。

一方、メタクリル酸メチル 2 部及び水 100 部を混合し、超音波乳化機により微分散化処理を行い、シェル用重合性单量体の水分散液を得た。シェル用重合性单量体の液滴の粒径は、粒径分布測定装置（島津製作所社製、機種名「SALD 2000A」）で測定したところ、 D_{90} が $1.6 \mu\text{m}$ であった。

上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液（コロイド量：4.0 部）に、コア用重合性单量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂（株）製、商品名「パープチルO」）6 部を添加し、次いで 15,000 rpm で回転するエバラマイルダー（荏原製作所（株）製、商品名「MDN 303V」）を用いて剪断攪拌を行い、重合性单量体組成物の液滴を造粒した。この造粒したコア用重合性单量体組成物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90 °C の温度で重合反応を開始し、重合転化率がほぼ 100 % に達した時に、反応器内の反応物を

サンプリングし、コアの粒径を測定した。コアの粒径は 7. 3 μm であった。前記シェル用重合性単量体の水分散液、及び蒸留水 6.5 部に溶解した水溶性の重合開始剤（和光純薬工業（株）製、商品名「VA-086」）(2, 2' -アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-ブロピオニアミド) 0.2 部を反応器に入れた。重合反応を 4 時間継続した後、反応を停止し、pH 9.5 のトナー粒子の水分散液を得た。

上述のようにして得られたトナー粒子の水分散液を攪拌しながら硫酸を加え、系の pH を 5 以下に調整して酸洗浄 (25°C、10 分間) を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。

10 次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて 45°C で 2 昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。

乾燥したトナーを取り出し、測定した体積平均粒径 (D_v) は 7.5 μm であり、体積平均粒径 (D_v) / 個数平均粒径 (D_p) は 1.19 であった。また、r₁ / r_s は 1.1 であり、テトラヒドロフラン不溶分解量は 0 % であった。また、100 μm^2 に存在する、長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子を数えたところ、100 μm^2 中の長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子は 20 個であった。

上述のようにして得られたトナー粒子 100 部に、疎水化処理したコロイダルシリカ（日本エアロジル社製：RX-200）0.6 部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、負帯電性トナーを調製した。得られたトナーの特性及び画像等

20 の評価を上述のようにして行った。その結果を表 5 に示す。

実施例 10

コア用重合性単量体組成物として、スチレン 90 部、アクリル酸ブチル 9.5 部及びグリシジルメタクリレート 0.5 部からなる重合性単量体組成物を用いた以外

25 は実施例 9 と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は 7.4 μm であり、体積平均粒径 (D_v) / 個数平均粒径 (D_p) は 1.31 であった。また、r₁ / r_s は 1.2 であり、テトラヒドロフラン不溶分解量は 0 % であった。また、100 μm^2 に存在

する、長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu m^2$ 中の長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子は 13 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例 9 と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例 9 と同様にして行った。その結果 5 を表 5 に示す。

実施例 1 1

コア用重合性単量体組成物として、スチレン 90 部、アクリル酸ブチル 9 部及び 10 グリシジルメタクリレート 2 部からなる単量体組成物を用いた以外は実施例 9 と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は $7.3 \mu m$ であり、体積平均粒径 (D_v) / 個数平均粒径 (D_p) は 1.26 であった。また、 r_1 / r_s は 1.1 であり、テトラヒドロフラン不溶分解量は 0 % であった。また、 $100 \mu m^2$ に存在する、長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu m^2$ 中の長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子は 13 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例 9 と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例 9 と同様にして行った。その結果 15 を表 5 に示す。

20 実施例 1 2

コア用重合性単量体組成物として、スチレン 90 部、アクリル酸ブチル 6 部及びメタクリル酸クロリド 4 部からなる単量体組成物を用いた以外は実施例 9 と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は $7.8 \mu m$ であり、体積平均粒径 (D_v) / 個数平均粒径 (D_p) は 1.42 であった。また、 r_1 / r_s は 1.1 であり、テトラヒドロフラン不溶分解量は 0 % であった。また、 $100 \mu m^2$ に存在する、長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu m^2$ 中の長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子は 12 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例9と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例9と同様にして行った。その結果を表5に示す。

5 実施例1.3

コア用重合性単量体組成物として、スチレン90部、アクリル酸ブチル9.5部及びグリシジルアリル0.5部からなる単量体組成物を用い、顔料としてC.I.ピグメントレッド209を用いた以外は実施例9と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。用いた顔料6gをpHが7のイオン交換水100mLに溶解した分散液の10 pHは5.9であった。

得られたトナー粒子の体積平均粒径(D_v)は7.9μmであり、体積平均粒径(D_v)／個数平均粒径(D_p)は1.36であった。また、r₁／r_sは1.2であり、テトラヒドロフラン不溶分解量は0%であった。また、100μm²に存在する、長径が0.2μm以上の顔料粒子を数えたところ、100μm²中の長径が0.15 2μm以上の顔料粒子は10個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例9と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例9と同様にして行った。その結果を表6に示す。

20 実施例1.4

コア用重合性単量体組成物として、スチレン90部、アクリル酸ブチル9.75部及びエチレングリコールジグリシジルエーテル0.25部からなる単量体組成物を用い、顔料としてC.I.ピグメントレッド57.1を用いた以外は実施例9と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。用いた顔料6gをpHが7のイオン交換水125 00mLに溶解した分散液のpHは6.2であった。

得られたトナー粒子の体積平均粒径(D_v)は6.9μmであり、体積平均粒径(D_v)／個数平均粒径(D_p)は1.26であった。また、r₁／r_sは1.1であり、テトラヒドロフラン不溶分解量は0%であった。また、100μm²に存在

する、長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu m^2$ 中の長径が $0.2 \mu m$ 以上の顔料粒子は 9 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例 9 と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例 9 と同様にして行った。その結果 5 を表 6 に示す。

比較例 8

スチレン 90 部、アクリル酸ブチル 9 部及びエポキシ樹脂 2 部からなるコア用重合性単量体組成物と、帶電制御剤としてのサリチル酸アルミニウム 0.55 部と、
10 シアン顔料 (C. I. ピグメントレッド 122 ; クラリアント社製) 5 部とを溶解分散させた溶液に、 t -ドデシルメルカプタン 3 部及びジペンタエリスリトールヘキサミリステート 10 部を入れ、攪拌、混合して均一分散し、コア用単量体組成物を得た。

一方、メタクリル酸メチル 2 部及び水 100 部を混合し、超音波乳化機により微分散化処理を行い、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、粒径分布測定装置 (島津製作所社製、機種名「SALD 2000A」) で測定したところ、D90 が $1.8 \mu m$ であった。

実施例 9 で用いた水酸化マグネシウムコロイド分散液 (コロイド量: 4.0 部) に、コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴 20 が安定した後、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (日本油脂 (株) 製、商品名「パーブチルO」) 6 部を添加し、次いで $15,000 \text{ rpm}$ で回転するエバラマイルダー (荏原製作所 (株) 製、商品名「MDN 303V」) を用いて剪断攪拌を行い、単量体組成物の液滴を造粒した。この造粒したコア用単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、 90°C の温度で重合反応を開始し、
25 重合転化率がほぼ 100% に達した時に、反応器内の反応物をサンプリングし、コアの粒径を測定した。コアの粒径は $7.3 \mu m$ であった。前記シェル用重合性単量体の水分散液、及び蒸留水 65 部に溶解した水溶性開始剤 (和光純薬工業 (株) 製、商品名「VA-086」) (2,2'-アゾビス (2-メチル-N-(2-ヒドロキシ

エチル) - プロピオニアミド) 0.2 部を反応器に入れた。重合反応を 4 時間継続した後、反応を停止し、pH 9.5 のトナー粒子の水分散液を得た。

上述のようにして得られたトナー粒子の水分散液を攪拌しながら硫酸を加え、系の pH を 5 以下に調整して酸洗浄 (25°C、10 分間) を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。

次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固体分を濾過分離した後、乾燥機にて 45°C で 2 昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は 7.3 μm であり、体積平均粒径 (D_v) / 個数平均粒径 (D_p) は 1.24 であった。また、 r_1 / r_s は 1.1 であり、テトラヒドロフラン不溶分量は 0 % であった。また、 $100 \mu\text{m}^2$ に存在する、長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu\text{m}^2$ 中の長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子は 24 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例 9 と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例 9 と同様にして行った。その結果 15 を表 7 に示す。

比較例 9

コア用重合性単量体組成物として、スチレン 90 部及びアクリル酸ブチル 10 部からなる単量体組成物を用いた以外は実施例 9 と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径 (D_v) は 7.2 μm であり、体積平均粒径 (D_v) / 個数平均粒径 (D_p) は 1.28 であった。また、 r_1 / r_s は 1.1 であり、テトラヒドロフラン不溶分解量は 0 % であった。また、 $100 \mu\text{m}^2$ に存在する、長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu\text{m}^2$ 中の長径が 0.2 μm 以上の顔料粒子は 24 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例 9 と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例 9 と同様にして行った。その結果を表 7 に示す。

表 5

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
トナー特性				
体積平均粒径 (μm)	7. 5	7. 4	7. 3	7. 8
粒径分布	1. 19	1. 31	1. 26	1. 42
平均球形度	1. 1	1. 2	1. 1	1. 1
最大吸収波長 (nm)	540	540	540	540
吸光度	0. 23	0. 73	1. 63	1. 89
色差	6	12	28	38
G P C 面積比	0. 12	0. 28	0. 76	0. 77
塩基性度 (mmol/g)	4. 3	6. 2	3. 2	4. 5
顔料分散性	△ (20 個)	○ (13 個)	○ (13 個)	○ (12 個)
保存性	0. 3	0. 3	1. 0	1. 8
画質評価				
印字濃度	1. 24	1. 46	1. 51	1. 56
環境耐久保存性				
L/L 環境	10,000 以上	10,000 以上	10,000 以上	10,000 以上
N/N 環境	10,000 以上	10,000 以上	10,000 以上	10,000 以上
H/H 環境	10,000 以上	10,000 以上	10,000 以上	9,500
光沢度	58	60	62	61
コックル	1. 2	1. 2	1. 4	1. 5

表 6

	実施例 1 3	実施例 1 4
トナー特性		
体積平均粒径 (μm)	7. 9	6. 9
粒径分布	1. 3 6	1. 2 6
平均球形度	1. 2	1. 1
最大吸収波長 (nm)	540	540
吸光度	0. 78	0. 49
色差	10	8
G P C 面積比	0. 38	0. 21
塩基性度(mmol/g)	0. 3	0. 2
顔料分散性	○(10個)	○(9個)
保存性	0. 7	0. 2
画質評価		
印字濃度	1. 48	1. 38
環境耐久保存性		
L/L環境	10,000 以上	10,000 以上
N/N環境	10,000 以上	10,000 以上
H/H環境	10,000 以上	10,000 以上
光沢度	57	56
コックル	1. 8	1. 3

表 7

	比較例 8	比較例 9
トナー特性		
体積平均粒径 (μm)	7. 3	7. 2
粒径分布	1. 24	1. 28
平均球形度	1. 1	1. 1
最大吸収波長 (nm)	540	540
吸光度	0. 12	0. 12
色差	8	0. 2
GPC面積比	0. 04	0. 04
塩基性度(mmol/g)	0. 8	1. 0
顔料分散性	△ (24個)	△ (24個)
保存性	4. 4	0. 3
画質評価		
印字濃度	0. 81	0. 72
環境耐久保存性		
L/L環境	6,500	10,000 以上
N/N環境	4,000	10,000 以上
H/H環境	3,500	10,000 以上
光沢度	4. 9	5. 5
コックル	1. 2	1. 3

表 5、表 6 及び表 7 から明らかのように、実施例 9～14 のトナーは、比較例 8 及び 9 のトナーに比べ、顔料の分散性に優れるものである。また、実施例 9～14 のトナーは、比較例 8 及び 9 のトナーに比べ、トナーの評価、その他の画質評価においても優れている。

比較例 10

比較例 9 で得られたトナーを用いて、印字濃度及びコックルの評価を、単位面積 10 当たりに用いるトナー量を 2 倍にして行った。印字濃度は 1. 41 であり、コック

ルの評価においては、紙の端の反りが 3. 0 cm であった。

発明の効果

以上詳述した通り、トナー 0. 2 g を 100 ml のテトラヒドロフランに分散させた分散液をポアサイズが 0. 45 μ m のフィルターで濾過して得られた濾液は、分光光度計で測定した際に、380 ~ 440 nm に最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が 1 以上であるか、640 ~ 680 nm に最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が 0. 2 以上であるか、又は 490 ~ 560 nm に最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が 0. 15 以上である本発明のトナーは、顔料の分散性に優れ、かつ良好な画像を得ることのできるものである。

また、本発明のトナーの製造方法によれば、顔料の分散性に優れ、かつ良好な画像を得ることのできるトナーが得られる。

請求の範囲

1. 少なくとも顔料及び結着樹脂を含有するトナーであって、
該トナー0.2gを100m1のテトラヒドロフランに分散させた分散液をポア
5 サイズが0.45μmのフィルターで濾過して得られた濾液が、分光光度計で測定
した際に、380～440nmに最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が
1以上であるか、
640～680nmに最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が0.2以
上であるか、
10 又は490～560nmに最大吸収を有し、その最大吸収における吸光度が0.
15 以上であるトナー。
2. 上記濾液が、ゲルパーミエイションクロマトグラフィーで測定した際に、
波長410nm又は540nmのUV検出器で検出されるピークにおいて、分子量
が2000を超える領域の面積をAとし、同じく分子量が500～2000の領域
15 の面積をBとした場合、A／(A+B)が0.1以上である、請求項1に記載のト
ナー。
3. 上記濾液が、10ミリモル／g以下の塩基性度を有する、請求項1に記載
のトナー。
4. 更に帶電制御樹脂を含有する、請求項1に記載のトナー。
20 5. 帯電制御樹脂の重量平均分子量が2,000～50,000である、請求
項1に記載のトナー。
6. 更に離型剤を含有する、請求項1に記載のトナー。
7. 上記離型剤が多官能エステル化合物である、請求項1に記載のトナー。
8. 上記顔料が、分子構造中に下記構造を有するものである、請求項1に記載
25 のトナー。
-N=N-CH(COCH₃)-CONH-
9. 上記顔料がフタロシアニン系顔料である、請求項1に記載のトナー。
10. 体積平均粒径(D_v)が3～10μmであり、体積平均粒径と個数平均

粒径 (D_p) との比 (D_v/D_p) が 1~1.3 であり、かつ粒子の長径 (r_1) と短径 (r_s) との比 (r_1/r_s) が 1~1.2 である、請求項 1 に記載のトナー。

11. テトラヒドロフラン不溶分量が 0~80 重量% である、請求項 1 に記載の
5 トナー。

12. 水抽出液の pH が 4~7 である、請求項 1 に記載のトナー。

13. 温度 170°C で溶融して膜厚 20 μm にしたトナーの面積 100 $\mu m \times 100 \mu m$ 中に観察される 0.2 μm 以上の着色顔料粒子数が 50 個以下である、請求項 1 に記載のトナー。

10 14. 重合性単量体及び顔料を含有する重合性単量体組成物を水系分散媒体中で重合させる工程を有するトナーの製造方法であって、

上記重合性単量体組成物中に、ラジカル重合性を有する、エポキシ化合物又は酸ハロゲン化物を含有させることを特徴とする、トナーの製造方法。

15 15. 上記エポキシ化合物又は酸ハロゲン化物の含有量が、上記重合性単量体 100 重量部中 0.1~5 重量部である、請求項 14 に記載のトナーの製造方法。

16. 上記重合性単量体組成物が、更に帶電制御樹脂を含有する、請求項 14 に記載のトナーの製造方法。

17. 帶電制御樹脂の重量平均分子量が 2,000~50,000 である、請求項 14 に記載のトナーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03G9/08, 9/09, 9/087, 9/097

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03G9/08, 9/09, 9/087, 9/097

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-108012 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Full text & EP 1330682 A & WO 2002/29497 A	1-13
Y	JP 2002-108011 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Full text & EP 1330682 A & WO 02/29497 A	14-17
X	JP 11-305482 A (Kao Corp.), 05 November, 1999 (05.11.99), Full text (Family: none)	1-13
Y		14-17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search 09 January, 2004 (09.01.04)	Date of mailing of the international search report 10 February, 2004 (10.02.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12135

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-234493 A (Canon Inc.), 13 September, 1996 (13.09.96), Full text (Family: none)	14-17
Y	JP 8-234494 A (Canon Inc.), 13 September, 1996 (13.09.96), Full text (Family: none)	14-17
Y	JP 8-160658 A (Canon Inc.), 21 June, 1996 (21.06.96), Full text (Family: none)	14-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 G03G 9/08, 9/09, 9/087, 9/097

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 G03G 9/08, 9/09, 9/087, 9/097

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-108012 A (日本ゼオン株式会社) 200	1-13
Y	2. 04. 10、全文 & EP 1330682 A & WO 2002/29497 A	14-17
X	JP 2002-108011 A (日本ゼオン株式会社) 200	1-13
Y	2. 04. 10、全文 & EP 1330682 A & WO 02/29497 A	14-17
Y	JP 11-305482 A (花王株式会社) 1999. 11. 05、全文 (ファミリーなし)	14-17

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 01. 04

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浅野 美奈



2 H

9312

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 8-234493 A (キヤノン株式会社) 1996. 0 9. 13、全文 (ファミリーなし)	14-17
Y	JP 8-234494 A (キヤノン株式会社) 1996. 0 9. 13、全文 (ファミリーなし)	14-17
Y	JP 8-160658 A (キヤノン株式会社) 1996. 0 6. 21、全文 (ファミリーなし)	14-17